

525351

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

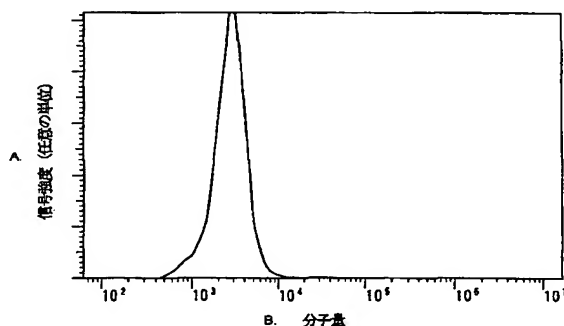
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026924 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 138/00 (TAKEDA, Kenji) [JP/JP]; 〒167-0041 東京都 杉並区 善福寺四丁目 6 番 18 号 Tokyo (JP). 五神 真 (GONOKAMI, Makoto) [JP/JP]; 〒113-0023 東京都 文京区 向丘一丁目 10 番 6-502 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011534
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 5 日 (05.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-249950 2002 年 8 月 29 日 (29.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町四丁目 1 番 8 号 川口センタービル Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (74) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹田 研爾
- (73) 代理人: 赤尾 直人 (AKAO, Naoto); 〒113-0034 東京都 文京区 湯島四丁目 8 番 1 号 レオ竜岡 402 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: 1,4-DISUBSTITUTED DIACETYLENE POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びその製造方法



A...SIGNAL INTENSITY (ARBITRARY UNIT)
B...MOLECULAR WEIGHT

(57) Abstract: A 1,4-disubstituted diacetylene polymer which comprises repeating units represented by the general formula $=CR-C\equiv C-CR'=$ (wherein R and R' are the same or different and each is a monovalent organic substituent), has an average degree of polymerization of 4 to 200, has a ratio of the weight-average molecular weight (M_w) to the number-average molecular weight (M_n) corresponding to the average degree of polymerization, M_w/M_n , of 1.1 to 5.0, and is soluble in organic solvents; and a process for producing the 1,4-disubstituted diacetylene polymer which comprises either irradiating a solution of a soluble 1,4-disubstituted diacetylene polymer with a laser light having a wavelength of 250 to 1,200 nm, preferably 550 to 900 nm, to photodegrade the polymer or heating a solution of a soluble 1,4-disubstituted diacetylene polymer to 100 to 300°C to pyrolyze the polymer. The 1,4-disubstituted diacetylene polymer has been regulated so as to have an average degree of polymerization and a molecular-weight distribution within respective given ranges. The process enables such regulation. Also provided are: a useful composite composition based on the 1,4-disubstituted diacetylene polymer; and a constitution of a member comprising the composite composition.

[続葉有]

WO 2004/026924 A1



(57) 要約:

$=\text{CR}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CR}'=$ の一般式によって表される繰り返し単位（ただし、式中 R、R' は、同一又は異なる 1 価の有機置換基）からなり、平均重合度を 4~200 とし、重量平均分子量 (M_w) と当該平均重合度に対応する数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1.1~5.0 であって、有機溶媒に可溶である 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、

及び可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液に、波長を 250~1,200 nm の範囲、好ましくは、550~900nm の範囲とするレーザー光の照射を行い、当該ポリマーの光分解反応を生じさせる光分解反応を生じさせるか、

又は可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液を、温度 100~300℃ とする加熱を行い、当該ポリマーの熱分解を生じさせることによる前記 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体を製造する方法であり、

平均重合度、及び分子量分布を所定の範囲内に制御したことによる 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びこのような制御を可能とする製造方法、更には上記 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体に基づく有用な複合組成物、及び当該複合組成物を使用した部材の構成を提供している。

明 細 書

1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びその製造方法

技術分野

本発明は、平均重合度、及び該平均重合度に対応する数平均分子量、並びに重量平均分子量に基づく分子量分布を、それぞれ所定の範囲に制御したことによる1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びその製造方法に関するものである。

背景技術

1,4-ジ置換ジアセチレン化合物 ($R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ 、: 尚、 R , R' は同一又は異なる1価の有機置換基を表す) の固相重合で得られる重合体 (以下、ポリジアセチレンと称する) は、主鎖構造が $=CR-C\equiv C-CR'=$ の繰り返し単位から成り、かつ分子量数百万の巨大分子を形成しているポリマーである。

ポリジアセチレンの特徴は、主鎖が全共役系の伸びきり鎖構造を有する点にあるが、主鎖上の共役 π 電子系の励起子に基づいて、際だって大きな三次元の非線形光学感受率 [$\chi^{(3)} = 10^{-9} \sim 10^{-10}$ esu, C. Sauteret et. al., Phys. Rev. Lett., 36, 956 (1976)] や、光誘起相転移現象 [S. Koshihara et. al., J. Chem. Phys., 92, 7581 (1990)] が発現されるため、光機能性材料として注目されている。

しかしながら、これまで既知のポリジアセチレンの大部分は、主鎖が剛直であるため溶媒に不溶であり、しかも加熱時に熔融することなく分解するため、分子量、分子量分布その他の溶液物性を測定することは事実上不可能であった。

これに対し、前記繰り返し単位において、有機置換基 (R 、及び R') として溶媒和しやすい化学結合を含み、屈曲性に富む長鎖基を置換基として有する1,4-ジ置換ジアセチレンポリマー (例えば、 R , R' が $(CH_2)_4 OCONHCH_2 COOC_2 H_5$ である場合等) の場合には、極性溶媒に可溶であるため、例外的に分子量、分子量

分布その他の溶液物性を測定することができる。

しかしながら、このような可溶性ポリジアセチレンについても、平均重合度、及び当該平均重合度に対応した数平均分子量、並びに重量平均分子量に基づく分子量分布をそれぞれ所定の範囲内に制御し、かつ当該制御に基づいて 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体を得ることについては、これまで積極的に研究及び開発が行われていなかった。

このような状況に終始していた技術的背景としては、一般に、オレフィン系モノマー等の重付加反応の場合は、モノマーに対する開始剤の濃度を変えることにより、またポリエステルやポリアミド等の重縮合反応の場合には、縮合反応の成分比を変えることによって、ある程度、制御が可能であるのに対し、ポリジアセチレンの重合系は、ジアセチレン化合物の結晶に γ 線等の高エネルギー線や UV 光の照射、融点以下の温度における加熱処理等の外部刺激によって、開始剤を用いることなく固相状態で重合が開始、進行する特殊な系であるために、その分子量、分子量分布の制御は困難であると判断されていたことを挙げることができる。

このような分子量、分子量分布の制御が困難であった原因は、ジアセチレン化合物の固相重合では、無触媒的な重合であるため開始種濃度を特定出来ないことに加えて、生長反応が連鎖的に速やかに進行するため、反応の極初期の段階においても未反応のモノマー中に分子量の大きな重合体が固溶体の状態で存在し、低分子量のオリゴマーを単離することが不可能であったことに由来している。

そしてこの点は、分子量が 1 万～数 100 万であるポリジアセチレンについても同様であった。

因みに、ジアセチレン化合物 [置換基 $R=R'=(CH_2)_4OSO_2C_6H_4CH_3$] の重合転化率と生成物の分子量の関係が (G. Wenz et. al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 96, 99 (1983) に記載されているが、図 1 に示されるように、転化率が 0.2%、すなわちモノマーが 99.8% 残存している状態において、生成した重合体の分子量はすでに 1 万から 10 万の範囲にあり、転化率 4.5% では分子量は数万から数 100 万ま

での連続的な幅広い分布となっている。

さらに転化率 42% 以上では、分子量数 10 万から数 100 万の高重合体のみが主たる生成物となっている。

このような実験結果に基づき、ポリジアセチレンに関しては、重合反応の過程において、分子量と分子量分布が制御されたジアセチレン重合体を、選択的、かつ効率よく調製することは、極めて困難であると判断されていた。

他方、実用方面においては、ポリジアセチレンによる素材は、大きな三次の非線形光学感受率その他、優れた特性を有する共役系ポリマーと評価されていた。

但し、ポリジアセチレンの主鎖が剛直であるためマトリックス材料中で相分離を起こして光散乱の原因となることなどから、プロセスサビリティ（加工性）の改善が望まれていた。

以上の如きポリジアセチレンの状況に鑑み、本発明は平均重合度、及び分子量分布を所定の範囲内に制御したことによる 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体、及びこのような制御を可能とする製造方法、更には上記 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体に基づく有用な組成物、及び当該組成物を使用した部材の構成を提供することを課題とするものである。

発明の開示

前記課題を解決することを目的とする本発明に係る化合物は、 $=CR-C\equiv C-CR'$ の一般式によって表される繰り返し単位（但し、式中 R、R' は、同一又は異なる 1 価の有機置換基）からなり、平均重合度を 4~200 とし、重量平均分子量 (M_w) と当該平均重合度に対応する数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.1~5.0 であって、有機溶媒に可溶である 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体からなる。

前記の置換基 (R、R') としては、次に例示される 1 価の有機基、

$(CH_2)_m OCONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、 n は、1~10 の

範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{CONHCH}_2 \text{COOC}_n \text{H}_{2n+1}$ (m は、3~6の範囲にある整数、 n は、1~10の範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{OSO}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{CH}_3$ (m は、3~6の範囲にある整数)、

$(\text{CH}_2)_m \text{OCONHCH}_2 \text{CONHC}_n \text{H}_{2n+1}$ (m は、3~6の範囲にある整数、 n は、1~10の範囲にある整数)、

であることが好ましい。

前記の本発明に係る1,4-ジ置換ジアセチレン重合体(以下、「本重合体」と略称する。)は、

①可溶性の1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液に、波長を250~1,200nmの範囲、好ましくは、550~900nmの範囲とするレーザー光の照射を行い、当該ポリマーの光分解反応を生じさせること、

又は、

②可溶性の1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液を、温度100~300℃とする加熱を行い、当該ポリマーの熱分解を生じさせること、

によって製造することができる。

即ち、前記①、又は②の方法のような、1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーに対する光分解反応、又は熱分解に基づいて、平均重合度を4~200の範囲とするような重合体とし、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w / M_n)を1.1~5.0の範囲内に制御することが可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、ポリジアセチレンの固相重合過程における重合転化率と分子量分布との関係を示す。

図2は、単分散ポリスチレン標準試料を用いて作成したGPCの保持時間と分子量との関係を示す。

図 3 は、レーザー光の照射時間によるジアセチレン重合体の G P C (Gel-Permeation Chromatography) 曲線の変化を示す (但し、励起光波長 : 775 n m、強度 : 40 m W、測定波長 : 350 n m。)。

図 4 は、分解前のポリジアセチレンの分子量分布を示す。

図 5 は、レーザー光照射 (波長 : 775 n m、強度 : 300 m W、照射時間 : 1 分) による反応生成物の分子量分布を示す。

図 6 は、レーザー光照射 (波長 : 775 n m、強度 : 300 m W、照射時間 : 10 分) による反応生成物の分子量分布を示す。

図 7 は、レーザー光照射 (波長 : 800 n m、強度 : 15 m W、照射時間 : 60 分) による反応生成物の分子量分布を示す。

図 8 は、レーザー光照射 (波長 : 900 n m、強度 : 15 m W、照射時間 : 60 分) による反応生成物の分子量分布を示す。

図 9 は、レーザー光照射 (波長 : 387.5 n m、強度 : 90 m W、照射時間 : 60 分) による反応生成物の分子量分布を示す。

図 1 0 は、150℃で 30 分熱処理後の反応生成物の分子量分布を示す。

図 1 1 は、150℃で 60 分熱処理後の反応生成物の分子量分布を示す。

発明を実施するための最良の形態

前記①、②による製造に関する具体的な実施の形態は、以下のとおりである。

- (1) 1,4-ジ置換ジアセチレンモノマーの用意 : 1 及び 4 の位置に結合している有機置換基が、請求項 1 記載の重合体の調製を可能とするような 1 価の有機基であることを特徴とする 1,4-ジ置換ジアセチレンのモノマーの結晶物を用意する。
- (2) 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの作成 : (1) 記載の 1,4-ジ置換ジアセチレンモノマーの結晶物に、コバルト 60 を線源とするガンマー線を室温で 30~50Mrad 照射するか、あるいは融点より 5~10 度低い温度で上記

モノマー結晶を保持することにより、転化率 95%で、平均重合度が 2,000 以上（大抵の場合、対応する数平均分子量が 100 万以上）の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーを生成する。

その際、残存モノマーをアセトンで抽出し、デシケーター中で真空乾燥することにより 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーによる試料を得ることができる。

(3) 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマー溶液の調製：(2) の工程によって得られた 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーを極性溶媒、好ましくはクロロホルム、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等に、10~500mg/100ml、好ましくは 50~200mg/100ml の濃度で溶解して、1,4-ジ置換ジアセチレンポリマー溶液を調製する。

(4-1) ポリジアセチレンの光分解反応：(3) で調製したポリジアセチレン溶液の入った反応容器に、室温でレーザー光を照射してポリジアセチレンの光分解反応を行う。

反応容器は、光路長 10~100mm、受光面の直径 3.5~10.0mm、容量 0.1~1.0ml の、石英あるいは硬質ガラス製のセルが好ましく、反応を大容量で行う場合には、循環式フローセルあるいは攪拌子付きの溶液だめを備えた反応容器を使用する。光源であるレーザーとしては、パルスレーザー、好ましくは再生増幅器とパラメトリック発振器との組み合わせからなる波長可変フェムト秒レーザーを用い、ビーム径を反応容器の受光面の径に一致させる必要がある場合には、ビーム拡張レンズを用いる。

受光面における光強度は、パワーメーターで測定しながら、調光フィルターで 10~350mW の範囲で特定の強度に設定する。

照射するレーザー光の波長は、250~1,200nm 範囲内に設定することに

よって、本重合体を得ることができる。波長がこの範囲外であると、ポリジアセチレンの分解が生じ難くなる。

550nm～900nmの波長領域は、ポリジアセチレンの一光子吸収に透明であり、二光子吸収に起因すると見なされる分解反応が反応容器内の光路長方向で均一に進行し、平均重合度が4～6、分解度(M_w/M_n)が1.1～2.0の範囲とする単分散の分解物が生成しやすい。

これに対して、250～550nmの波長領域の光照射では、ポリジアセチレンの吸光度が大きいために、反応容器の受光面近傍でのみで反応が起こり、光路長方向で反応が不均一となること、及び反応生成物の組成が単分散にならずに、多分散となる傾向が認められる。

他方、900nmを超える波長領域の光照射の場合には、550nm～900nmの波長領域の場合よりも、分解反応が遅くなり、しかも分散度(M_w/M_n)が大きくなる傾向が認められる。

したがって、前記①の方法において、好ましい波長領域は、550nm～900nmである。

前記①の方法においては、1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの光分解反応を生じさせているレーザー光の照射時間については、所定の範囲内に設定することを必要としている。

具体的には、レーザー光の強度、ポリマー溶液の濃度、反応容器の容量、目的とする重合体の平均重合度、即ち、当該平均重合度に対応する数平均分子量、更には、分子量分布に応じて、GPC (Gel-Permeation Chromatography) の測定結果を参考にしながら、照射時間を設定すると良い。

但し、大抵の場合照射時間は、10秒から300分(5時間)の範囲内にて選択されている。

(4-2) ポリジアセチレンの熱分解反応：(3)で調製した1,4-ジ置換ジア

セチレンポリマー溶液をガラス封管、あるいは密栓付きガラス容器に入れ、100～300℃の温度に加熱したシリコンオイル湯浴中に、30～300分間保持することに基づき、熱分解を生じさせ、本重合体を得ることができる。

(4-1)の光分解反応、(4-2)の熱分解によって得られた本重合体の平均重合度に対応する数平均分子量の測定、及び、分子量分布の測定は、市販のGPC測定装置(例えば日立製作所製GPC測定装置、カラム；昭和電工製GPC K-805, GPC K-804)を使用して行うと良い。

具体的には、分子量の異なる10種類の単分散ポリスチレン標準試料(昭和電工製)のGPC測定で作成した図2に示す検量線に基づいて、ポリジアセチレン分解生成物の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)を測定したうえで、ポリジアセチレンを構成している1,4-ジ置換ジアセチレンモノマーの分子量によって、数平均分子量(M_n)を除することによって、平均重合度を算出し、かつ M_w/M_n の比率によって、分子量分布を算出している。

前記GPCの測定波長は、通常350nmであることが好ましい。

このような測定方法によって、(4-1)の光分解反応による本重合体、及び(4-2)による熱分解による本重合体は、何れも4～200の平均重合度であり、1.1～5.0の分子量分布の範囲内にあることを確認することができる。

このように、本重合体においては、平均重合度を所定の範囲内に制御すると共に、分子量分布もまた、所定の範囲内に制御している。このため、分子量が極めて大きく、分子量分布が大きい従来のポリジアセチレンの場合に比較し、本重合体は物理的、化学的特性の偏差が狭いため、プロセスサビリティ(加工性)の改善を期待することができる。

本重合体は、従来のポリジアセチレンと同様に、非線形光学感受率等の

光学的に優れた特性を有しており、特に透過度において優れている。

本重合体と他の素材とに基づき、複合組成物を得ることについて説明する。

本重合体を 1-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒に溶解し、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシクロペンタジエン、光硬化性樹脂、および熱硬化性樹脂等による透明樹脂と相互に溶け合った状態とすることによって、本重合体と、これらの透明樹脂との複合組成物を得ることができる。

同様に、本重合体に対し、アルコキシシランに代表される金属アルコキシシドの重縮合反応で得られる無機ポリマーを加えることによる複合組成物を調製することもできる。

これらの組成物を、フィルム、シート、三次元成形品として成形することが可能であるが、これらの成形品は、本重合体の特質である良好な光透過性に基づく光学部品として使用することができ、更には、これらの組成物を他の素材に対する表面層として形成した場合にも、良好な光透過性に基づく光学部品を得ることができる。

これらの複合組成物を使用した光学部品の具体例としては、透明基板、微小球型共振器、光導波路等を挙げることができる。

前記の光学部品の内、ガラス、石英等の透明基板、ガラス微小球等に前記各複合組成物を表面層として形成するには、当該複合組成物をスピニングコート、ディッピング(浸漬)法で塗布し、100～200℃の温度で加熱、硬化させると良い。

[実験例]

以下、本重合体の生成を裏付ける実験例について各図面に基づいて説明する。

[実験例 1]

図 3 は、1,4-ジ置換ジアセチレン $[R-C\equiv C-C\equiv C-R']$ 、ここで R と R' は $(CH_2)_4OCONHCH_2COOC_2H_5$ である化合物、以下 4BCMU と略称する]ポリマー（以下、Poly-4BCMU と略称する。）のクロロホルム溶液に、波長可変フェムト秒レーザーを用いて、波長 775nm の光を強度 40mW で照射した場合の、分解生成物の GPC チャートを示す。

縦軸は波長 350nm における吸光度、横軸は保持時間を表す。

尚、保持時間とは、試料分子が注入から検出まで GPC カラムに保持されている時間を指し、カラムに充填されたゲルの網目構造との相互作用の関係で、分子量が大きいほど保持時間は短く、分子量が小さいほど遅く流出される。

図 4 に示すように、光分解前の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの分子量は、約 1 万から約 400 百万に及ぶ範囲であって、平均重合度は、約 20~8,800 と広範囲に及んでおり、しかも分子量の分散度 (M_w / M_n) もまた、9.50 と巾広い分布となっている。

このポリマーの溶液に対し、775nm のレーザー光を照射した場合の、分子量分布の照射時間依存性を見てみると、1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの分解反応は、ポリマーの末端からの逐次的な脱離反応ではなく、ポリマー主鎖がランダムに切断することが判明する。その結果として、最終的に分子量が 2,000~3,000 であって、平均重合度は、約 4~6 と狭い範囲に減縮しており、かつ分子量の分散度 (M_w / M_n) が 1.1~2.0 である分子量分布巾の狭い低分子量の重合体に分解される。

この光分解反応は、二光子吸収過程の特徴である光強度依存性を有しており、光強度とともに反応が加速されるのみならず、分解生成物の分子量分布曲線の形状もその影響を受ける傾向が認められる。

従って目標とする平均重合度、分子量分布を有するジアセチレンポリマーあるいはオリゴマーを効率よく得るためには、ポリマー溶液の濃度、反応容器の容量等を考慮して、照射するレーザー光の波長、強度、照射時間等を選択することが

肝要となる。

〔実験例 2〕

Poly-4BCMU のクロロホルム溶液（濃度：100mg/100ml）を、受光面の直径 3.5mm、光路長 10mm の石英製セルに入れて、室温で波長可変フェムト秒レーザーからの光（波長 775nm、強度 300mW）を 1 分間照射した後の、反応生成物の分子量分布を図 5 に示した。

単分散ポリスチレン標準試料を用いて作成した検量線に基づいて算出した M_w / M_n の値は 1.55 である。

照射光の波長および強度は同じ条件で、照射時間を 10 分間とすると、図 6 に示すように、分子量分布を表す M_w / M_n は 1.19 とより狭い分布巾となる。

数平均分子量は、ポリスチレン換算で 2,248 であることから、平均重合度は、4 と評価することができる。

〔実験例 3〕

受光面の直径が 8mm、光路長が 10mm である石英製セルを用いて、Poly-4BCMU のクロロホルム溶液（濃度：100mg/100ml）に、波長可変フェムト秒レーザーからの光（波長 800nm、強度 15mW）をビーム拡張レンズを併用して 60 分間照射した。

分解生成物の GPC 測定の結果より、数平均分子量（ M_n ）はポリスチレン換算で 8,243 であることから、平均重合度は 16 と評価することができ、分子量分布を表す M_w / M_n は、図 7 に示すように 2.33 であった。

〔実験例 4〕

受光面の直径が 8mm、光路長が 10mm である石英製セルを用いて、Poly-4BCMU のクロロホルム溶液（濃度：100mg/100ml）に、波長可変フェムト秒レーザーからの光（波長 900nm、強度 15mW）をビーム拡張レンズを併用して 60 分間照射した。

分解生成物の GPC 測定の結果より、数平均分子量（ M_n ）はポリスチレン換算で 12,350 であることから、平均重合度は約 24 と評価することができ、分子量

分布を表す M_w / M_n は、図 8 に示すように 3.65 であった。

[実験例 5]

Poly-4BCMU のクロロホルム溶液（濃度：100mg/100ml）を受光面の直径が 3.5mm、光路長が 10mm である石英製セルに入れて、波長可変フェムト秒レーザーを用いて、ポリジアセチレンの一光子吸収領域にある波長 387.5nm の光を 10 分間照射した場合の、反応生成物の分子量分布を図 9 に示す。

図 9 より明らかなように、照射光が一光子吸収領域にある 387.5nm である場合には、分解生成物の分子量は 5,000 以下であるが、一部に分子量 1,000 以下の、より低分子量の物質が含まれる場合があることが示されている。

但し、このような分子量が 1,000 以下である反応生成物が生じることは、照射光の強度および照射時間を一定以下とすることによって、極力避けることができる。

[実験例 6]

Poly-4BCMU の 1-メチル-2-ピロリドン溶液（濃度：100mg/100ml）を、密栓付きのガラス容器に入れて、150℃で 30 分間、60 分間保持した後の反応生成物の分子量分布を、それぞれ図 10、図 11 に示す。

反応 30 分後の熱分解生成物の数平均分子量 (M_n) は 20,700 であることから、平均重合度は 4.8 と評価することができ、分子量分布を示す M_w / M_n は 4.11 であり、60 分後の数平均分子量 (M_n) は 6,649 であることから、重合度は 14 と評価することができ、分子量分布を示す M_w / M_n は 1.58 となった。

以上の実験例 1～6 は、何れも Poly-4BCMU について行った。

但し、本重合体の有機置換基 R、R' として、他の置換基を採用した場合においても、平均重合度は、主鎖を形成する炭素結合の強度によって左右される以上、Poly-4BCMU の場合と同じような実験値を得ることが推定され、かつこの点は、分子量分布を表す M_w / M_n についても概略妥当するものと考えられる。

[実験例 7]

前記①又は②の方法によって得られた本重合体を 1-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒に溶解し、さらにポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の透明樹脂と相互に熔融させることによる複合組成物、あるいはアルコキシシランに代表される金属アルコキシドの重縮合反応で得られる無機ポリマーを加えることによる複合組成物を作成した。

これらの組成物をガラス基板上に塗布し、100℃で 60 分間加熱して硬化させたフィルムを光学顕微鏡で観察することにより、前記①の光分解反応、又は②の熱分解によって生成された本重合体は、透明樹脂、又はアルコキシシランの重縮合反応で得られる無機ポリマー等のマトリックス材料との間にて良好な相溶性を示すことが確認された。

[実験例 8]

実験例 7 において作成したマトリックス材料との複合組成物を用いて、スピコート、ディッピング（浸漬）等の方法により、ガラス、石英等の透明基板、あるいはガラス微小球の表面をコーティングしたところ、均一なコーティング表面を得ることができた。

そして、前記組成物による表面層は、総合的に良好な透過性を示すことが確認された。

産業上の利用可能性

本発明は、従来、重合反応によって調製することが不可能であると考えられていた数平均分子量、ひいては当該数平均分子量に基づく平均重合度を所定の範囲内に制御されていると共に、分子量分布も所定の範囲内に制御されている本件重合体を、光分解反応、又は熱分解によって調製することを、初めて可能とするものである。

本発明による本件重合体は新規の物質群であるが、平均重合度及び分子量分布を所定の数値範囲内に制御することによって、物理的・化学的特性の偏差（バラツ

キ)を少なくすることによって、優れたプロセスサビリティ（加工性）を期待することができ、しかも従前の高分子量の1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーと同様に、非線形光学感受率等の優れた光学特性を有しており、特に透明性にも優れている。

このため、本件重合体、更には、これらを用いた前記複合組成物は、エレクトロニクス、オプトエレクトロニクス、フォトニクス等の広範囲の分野において有用性を発揮することを期待することができる。

請 求 の 範 囲

1. $=CR-C\equiv C-CR'=$ の一般式によって表される繰り返し単位（ただし、式中 R、R' は、同一又は異なる 1 価の有機置換基）からなり、平均重合度を 4~200 とし、重量平均分子量 (M_w) と当該平均重合度に対応する数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) が 1.1~5.0 であって、有機溶媒に可溶である 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体。

2. 有機置換基 (R、及び R') が、 $(CH_2)_m OCONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m CONHCH_2 COOC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m OSO_2 C_6 H_4 CH_3$ (m は、3~6 の範囲にある整数)、

$(CH_2)_m OCONHCH_2 CONHC_n H_{2n+1}$ (m は、3~6 の範囲にある整数、n は、1~10 の範囲にある整数)、

の何れかから選択されていることを特徴とする請求項 1 記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体。

3. 可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液に、波長を 250~1,200nm の範囲、好ましくは、550~900nm の範囲とするレーザー光の照射を行い、当該ポリマーの光分解反応を生じさせることによる請求項 1 記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

4. 照射時間を 10 秒~180 分とすることを特徴とする請求項 4 記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

5. 可溶性の 1,4-ジ置換ジアセチレンポリマーの溶液を、温度 100~300℃ とする加熱を行い、当該ポリマーの熱分解を生じさせることによる請求項 1 記載の 1,4-ジ置換ジアセチレン重合体の製造方法。

6. 加熱時間を 30 分~5 時間とすることを特徴とする請求項 5 記載の 1,4-ジ置換

換ジアセチレン重合体の製造方法。

7. 請求項1記載の1,4-ジ置換ジアセチレン重合体と透明樹脂との間にて相溶状態としたことによる複合組成物。

8. 透明樹脂が、芳香族ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリスルホン、ポリシクロペンタジエン、光硬化性樹脂、および熱硬化性樹脂から選択されていることを特徴とする請求項7記載の複合組成物。

9. 請求項1記載の1,4-ジ置換ジアセチレン重合体を、アルコキシシランに代表される金属アルコキシドの重縮合反応で得られる無機ポリマーとの複合組成物。

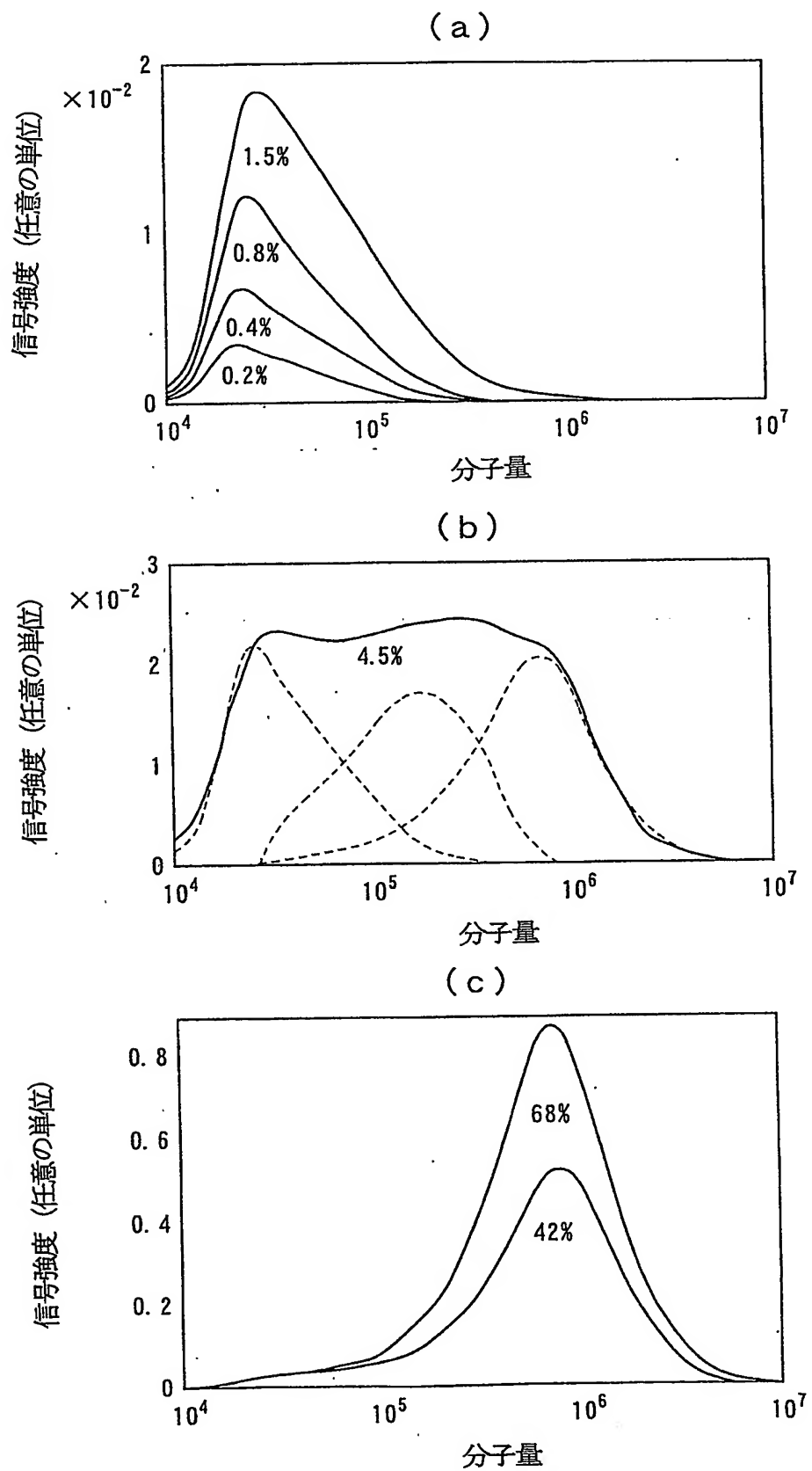
10. 請求項7、9記載の組成物に基づくフィルム、シート、三次元成形品の何れかを使用したことによる光学部品。

11. 請求項5、7記載の複合組成物を表面層として使用したことによる光学部品。

12. 請求項7、9記載の複合組成物を透明基板、微小球形共振器、光導波路において使用したことを特徴とする請求項10、11記載の光学部品。

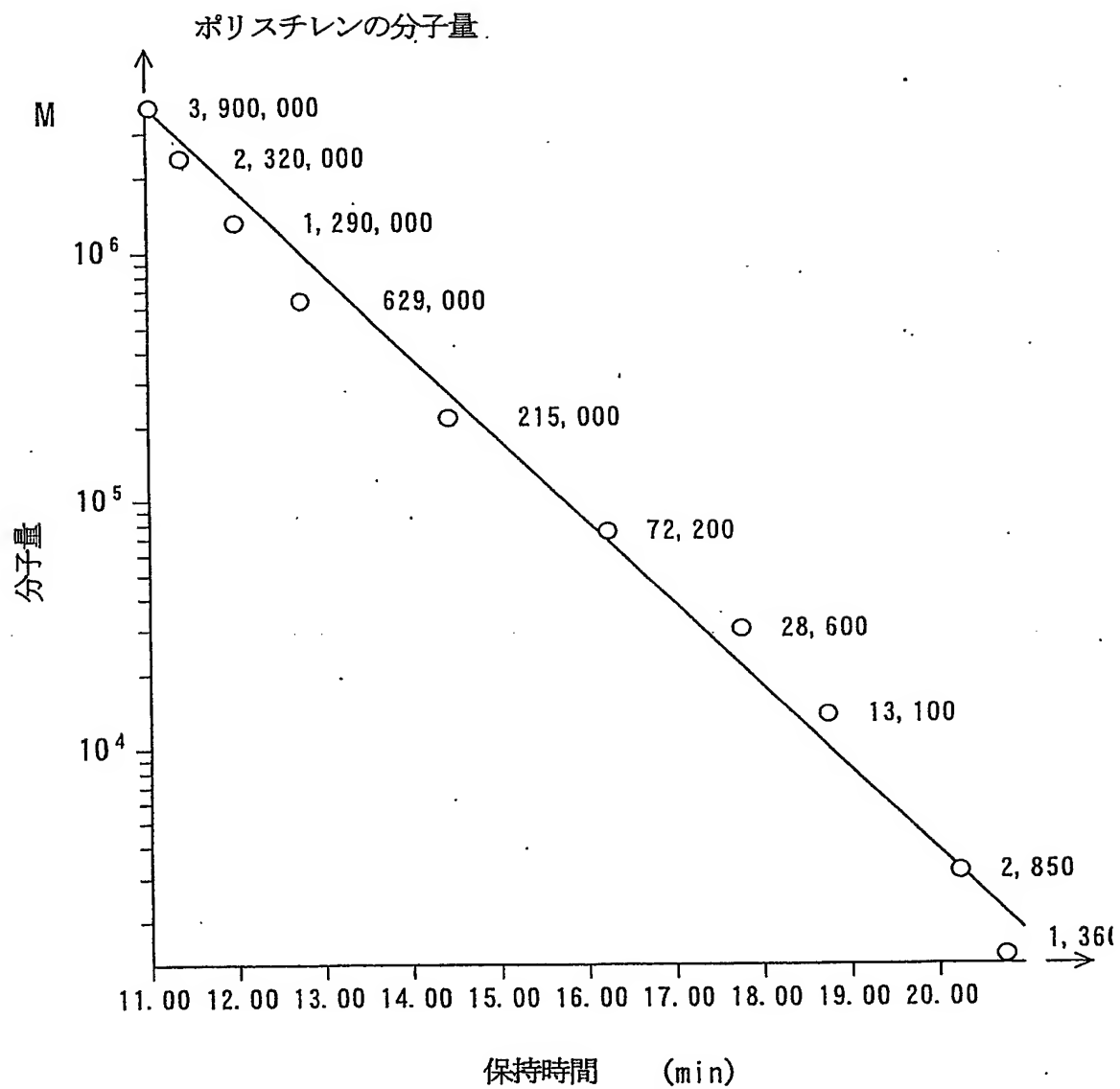
1/7

図 1



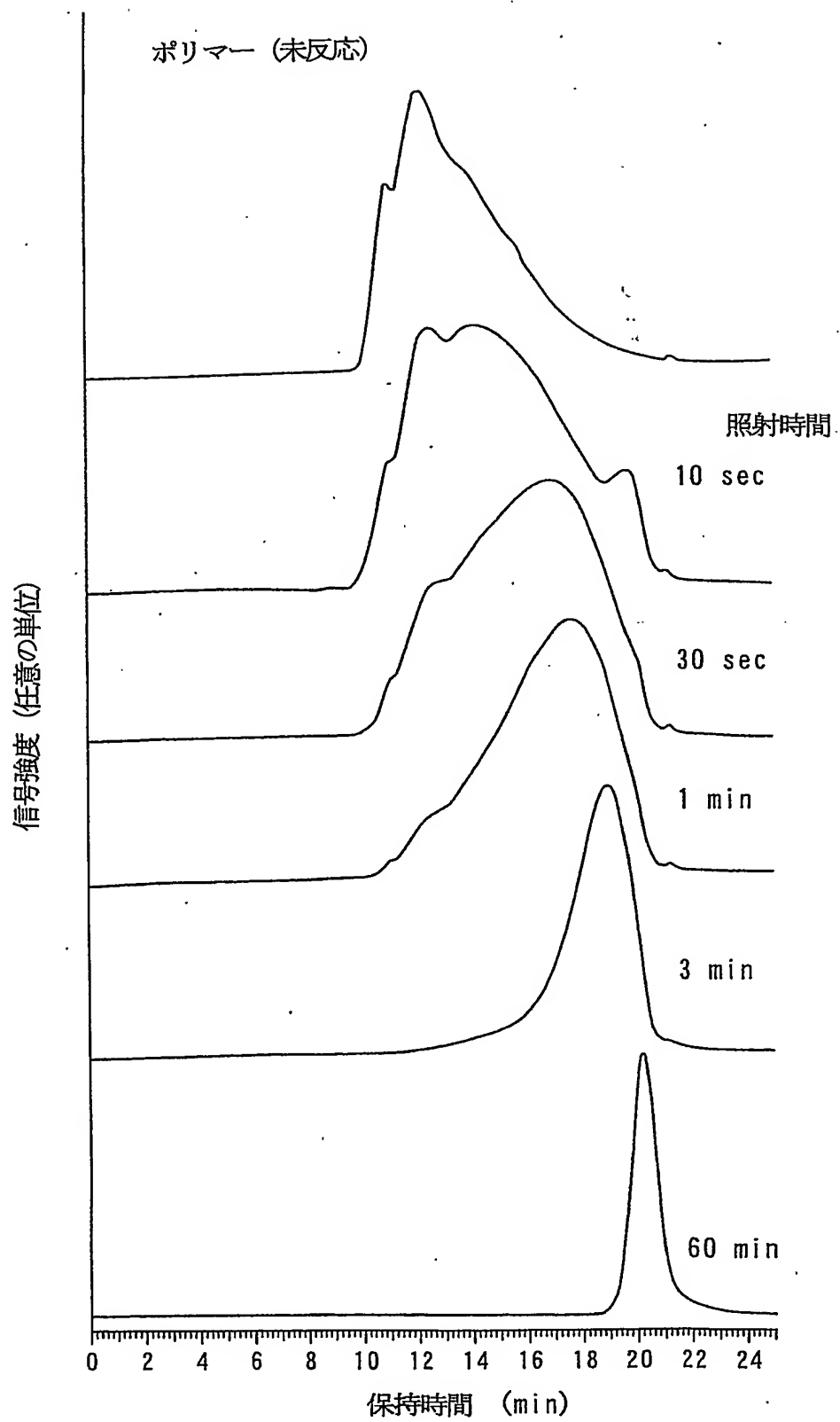
2 / 7

図 2



3 / 7

図 3



4 / 7

図 4

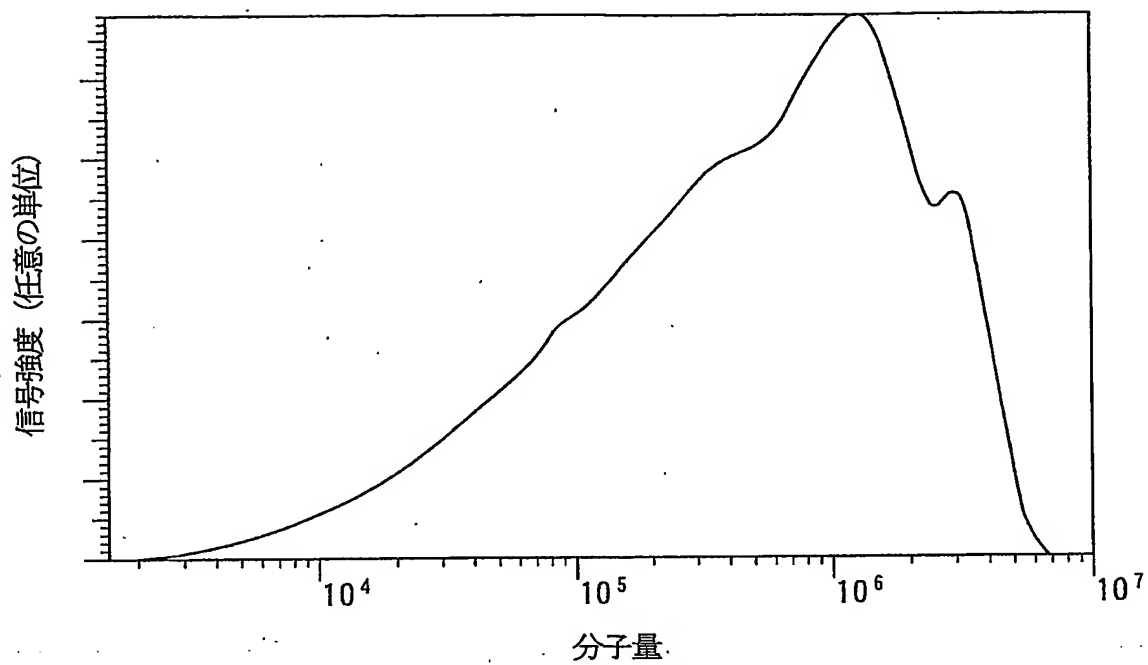
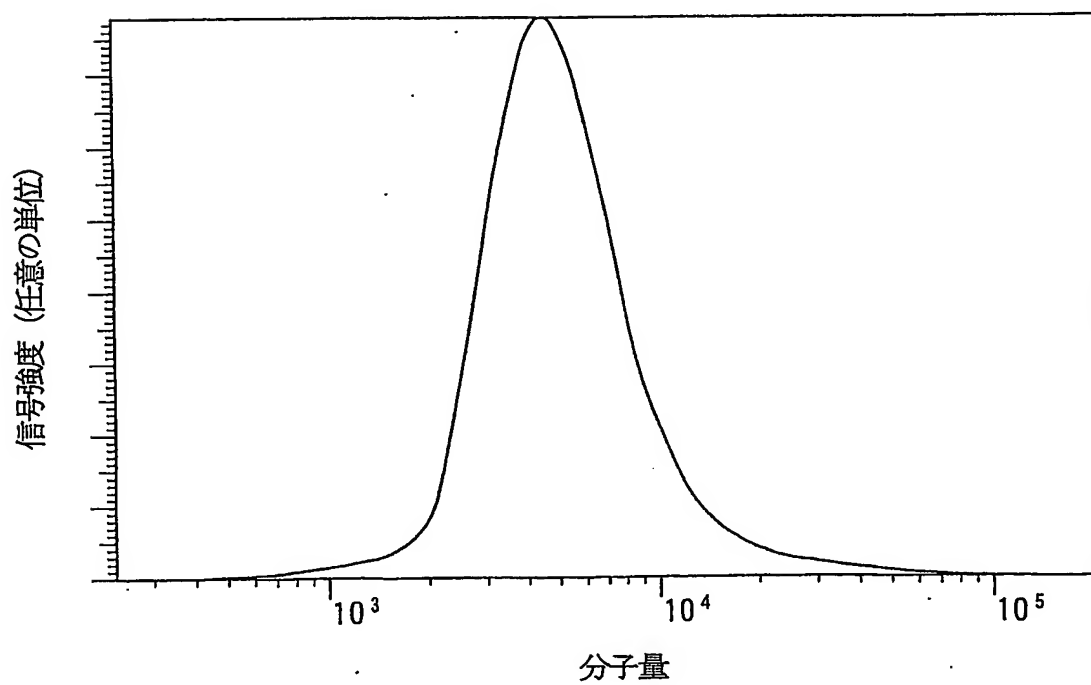


図 5



5 / 7

図 6

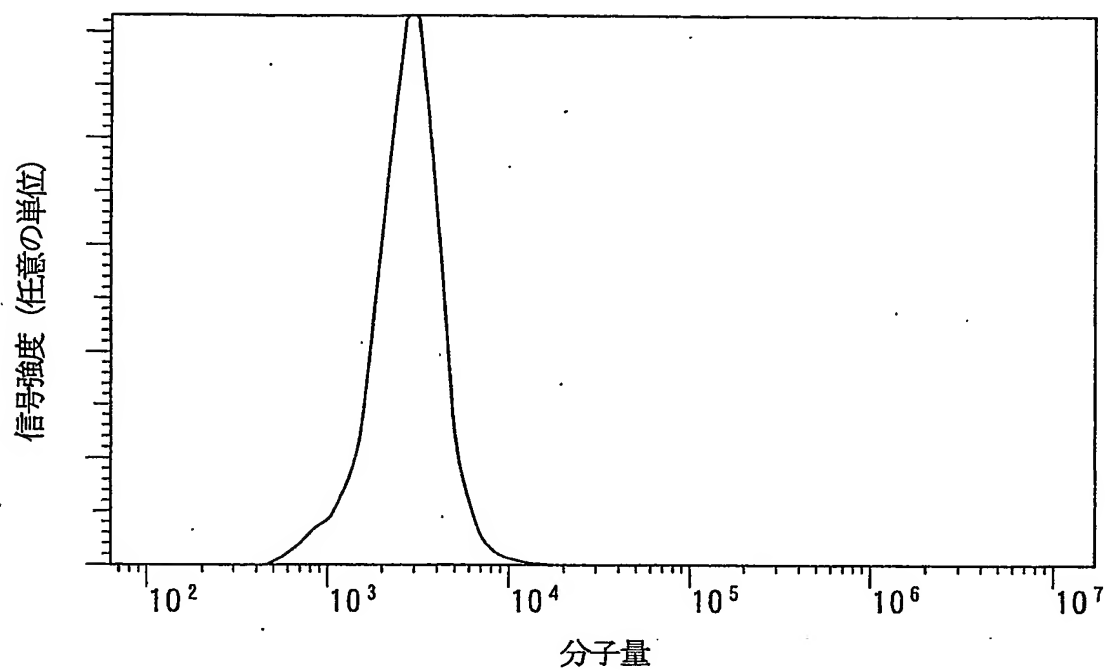
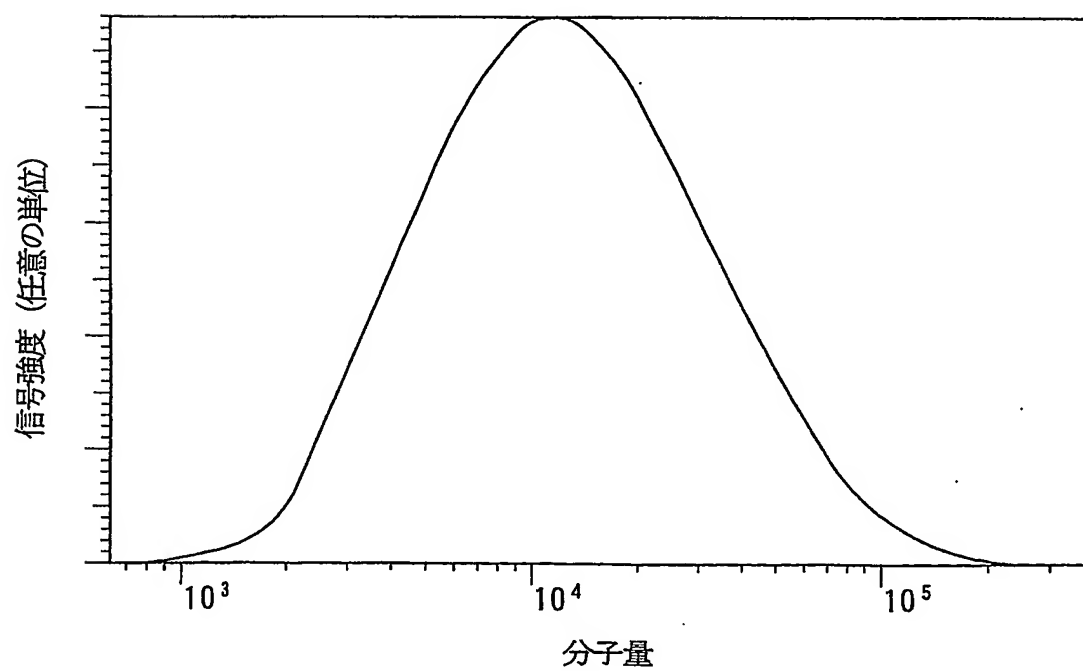


図 7



6 / 7

図 8

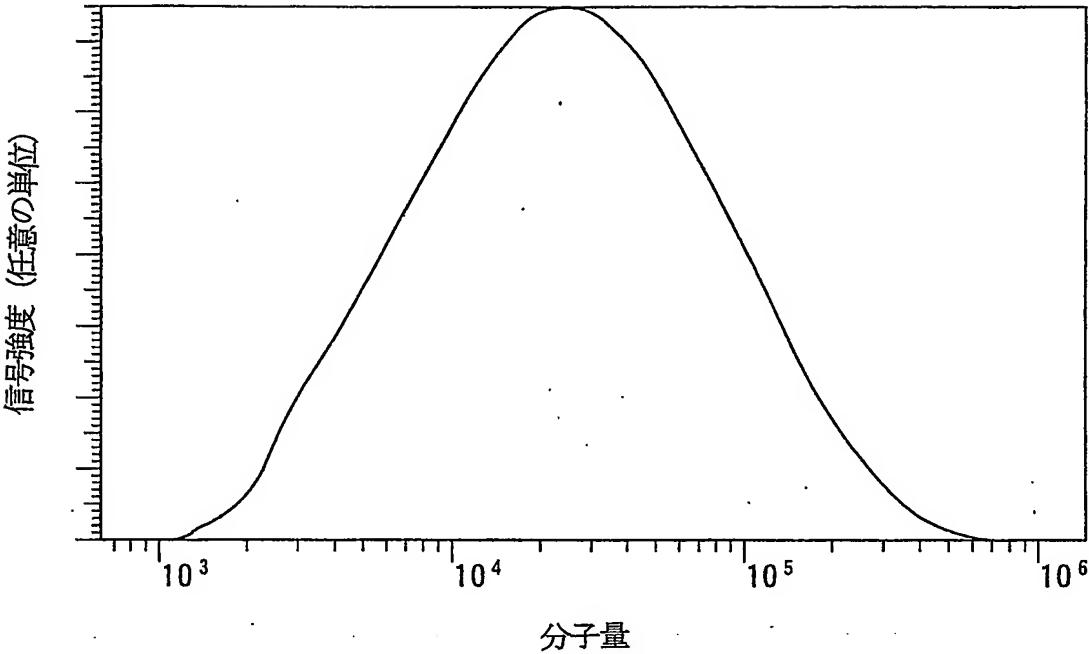
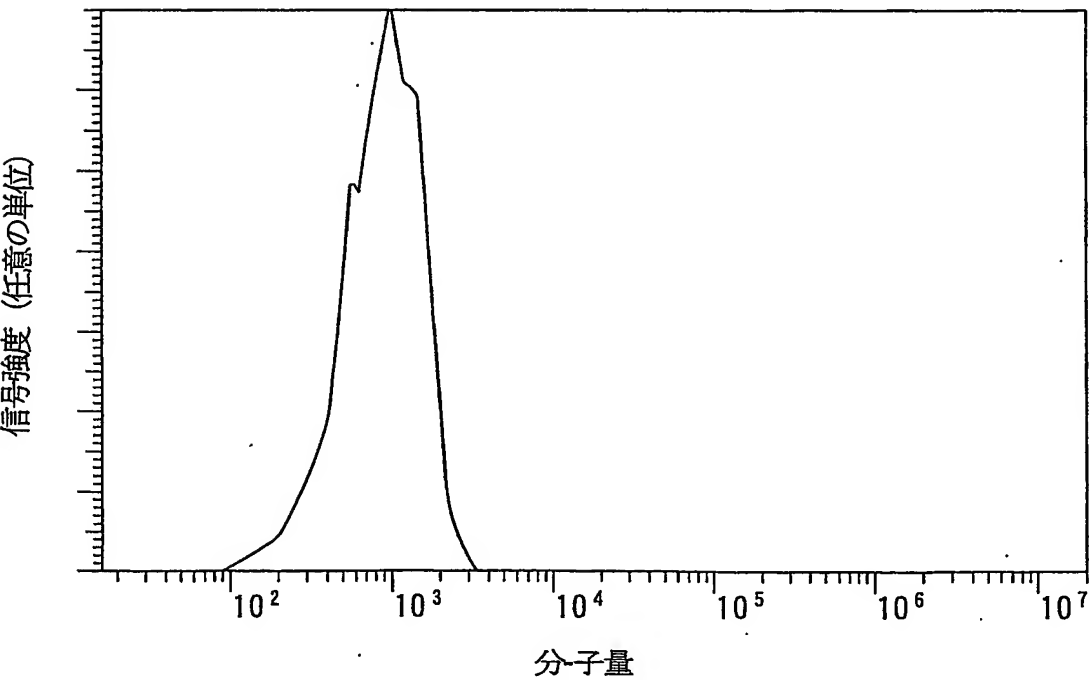


図 9



7/7

図 10

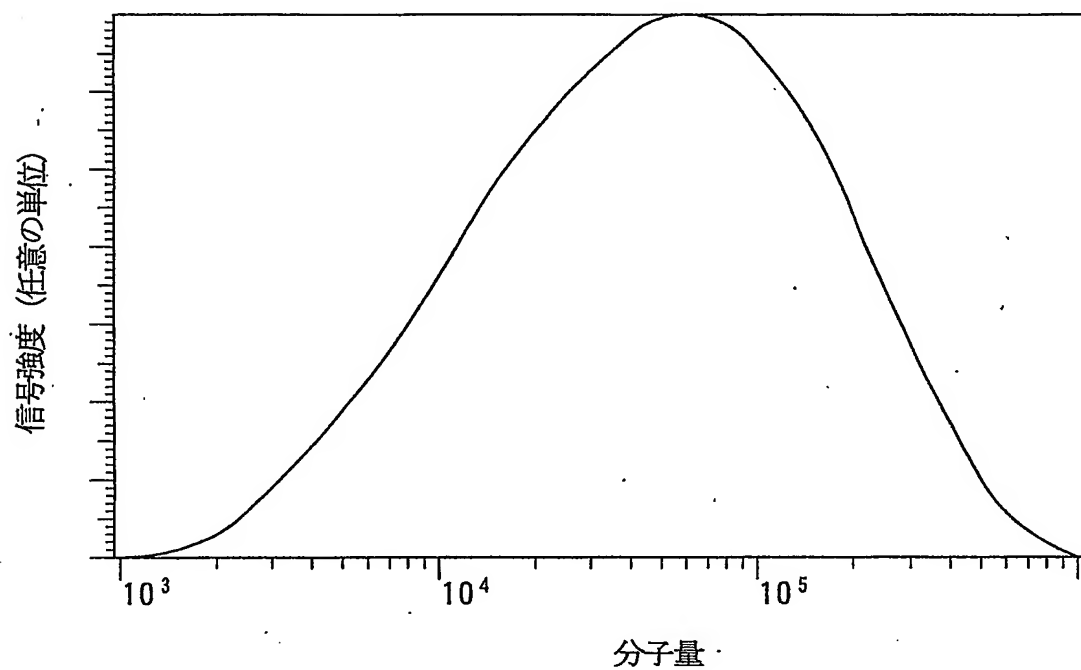
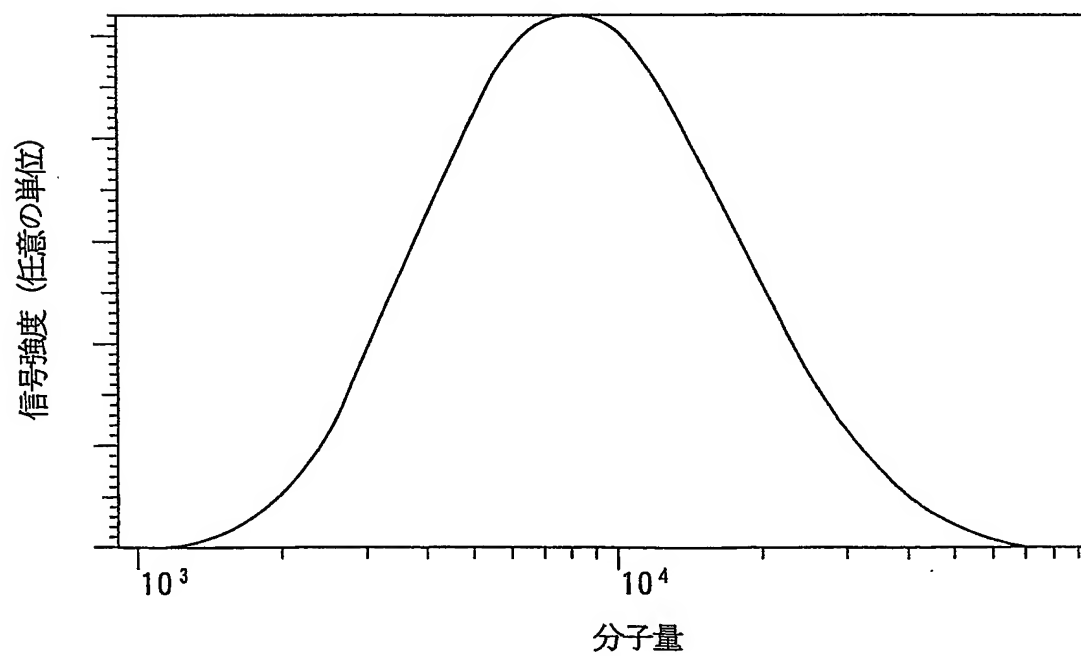


図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F138/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F38/00, 138/00, 238/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2-152942 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims (Family: none)	1, 3-6 7-12
A	JP 6-306040 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 January, 2003 (28.01.03)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2003 (12.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F138/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F 38/00, 138/00, 238/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2-152942 A (工業技術院長) 1990. 06. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-6 7-12
A	JP 6-306040 A (積水化学工業株式会社) 1994. 11. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 01. 03

国際調査報告の発送日

12.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455